

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-165250

(43)公開日 平成5年(1993)7月2日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 G 9/08  
9/087

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08 3 7 4  
3 7 1

G 0 3 G 9/ 08 3 7 2

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-59203

(22)出願日 平成4年(1992)2月14日

(31)優先権主張番号 特願平3-291968

(32)優先日 平3(1991)10月14日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 秋山 玲子

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 鈴木 千秋

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 江口 敦彦

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷現像用乾式トナーおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 流動性およびクリーニング性が良好で、環境安定性および耐久性に優れており、かつ感光体表面、二成分現像方式で用いられるキャリア表面、あるいは一成分現像方式で用いられる帯電付与部材表面に対してトナーフィルミング現象の起こらない優れた静電荷現像用乾式トナーを提供する。

【構成】 静電荷現像用乾式トナーは、少なくとも結着樹脂および着色剤となるトナーに、外添剤として低分子量ポリエチレン、脂肪酸金属塩および常温で固体の炭素数20~60のアルコールから選択される少なくとも1つの処理剤で表面処理された無機化合物を添加してなる。好ましい無機化合物としては、ほぼ球形のシリカ微粒子があげられる。この静電荷現像用乾式トナーは、上記処理剤を溶剤に分散または溶解させ、得られた分散液または溶液で無機化合物を処理し、表面処理された無機化合物をトナーに添加混合することによって製造することができます。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂および着色剤を必須成分とする静電荷現像用乾式トナーにおいて、低分子量ポリエチレン、脂肪酸金属塩および常温で固体の炭素数20～60のアルコールよりなる群から選択される少なくとも1つの処理剤で表面処理された無機化合物が外部添加されていることを特徴とする静電荷現像用乾式トナー。

【請求項2】 低分子量ポリエチレン、脂肪酸金属塩および常温で固体の炭素数20～60のアルコールから選択される少なくとも1つの処理剤を溶剤に分散または溶解させ、得られた分散液または溶液を用いて無機化合物を表面処理し、次に表面処理された無機化合物をトナーに添加混合することを特徴とする静電荷現像用乾式トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法において、静電潜像の現像のために使用する静電荷現像用乾式トナーおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 乾式現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散したトナーそのものを用いる一成分現像剤と、そのトナーにキャリアを混合した二成分現像剤とに大別することができる。いずれの場合も、複写するに際しては、感光体等に形成された静電潜像をこれらの現像剤で現像し、感光体上のトナーを転写した後、感光体上に残留するトナーをクリーニングするものである。したがって、乾式現像剤は、複写工程、特に現像工程あるいはクリーニング工程において、種々の条件を満たしていることが必要となる。即ち、トナーは現像の際にも、凝集体としてではなく粒子個々で現像に供せられるものであり、このためには、トナーが十分な流動性を持つと共に流動性あるいは電気的性質が、経時的あるいは環境（温度、湿度）によって変化しないことが必要となる。また、二成分現像剤では、キャリア表面にトナーが固着する現象、いわゆるトナーフィルミングを生じないようにする必要がある。

【0003】 さらに、クリーニングに際しては、感光体表面から残留トナーが離脱しやすいこと、また、ブレード、ウェブ等のクリーニング部材と共に用いたとき、感光体を傷つけないこと等のクリーニング性が必要となる。これら諸要求を満たすべく、乾式現像剤において、シリカ等の無機微粉、脂肪酸、その金属塩およびそれらの誘導体等の有機微粉、フッ素系樹脂微粉などをトナーに外添した一成分現像剤または二成分現像剤が種々提案され、流動性、耐久性あるいはクリーニング性の改善が図られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来提案されている添加剤において、シリカ、チタニア、アル

ミナ等の無機化合物は、流動性を著しく向上させるものの、硬い無機化合物微粉により感光体表面層はへこみや傷がつきやすく、傷ついた部分でトナー固着を生じやすい等の問題がある。また、近年、省資源化の目的で再生紙の利用が増えているが、一般に再生紙は、紙粉を多く発生させるという問題があり、感光体とブレード間に紙粉等が入り込み、黒筋等のクリーニング不良を誘発する。

【0005】 これらの問題を解決すべく、特開昭60-198556号公報においては添加剤として脂肪酸金属塩を外部添加し、特開昭61-231562号公報および同61-231563号公報においてはワックスを外部添加している。上記公報に開示されたものにおいては、いずれも添加剤の粒径が3～20μmと大きく、その効果を効率良く発現させるためには、相当量の添加が必要となる。さらに付け加えれば、初期的には効果のあるものの、添加剤（滑剤）独自のフィルミングにより滑剤としての膜形成が均一ではなく、画像に白ぬけ、像ぼけ等を発生させるという問題が生じる。また一方で

20 は、特開平2-89064号公報において、疎水性硬質微粉末をトナーに外添し、硬質微粉末の研磨効果により感光体を削り、トナーフィルミングを防止している。しかし、この手法はフィルミング抑制には効果的はあるものの、感光体表面を摩耗し、著しく感光体寿命を低下させるという欠点がある。同時に、クリーニングブレードが硬質微粉末により摩耗し、著しくブレード寿命を低下させるという欠点がある。

【0006】 したがって、本発明は、従来技術の上記実情に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の目的 30 は、流動性およびクリーニング性が良好で、環境安定性および耐久性に優れており、かつ感光体表面、二成分現像方式で用いられるキャリア表面、あるいは一成分現像方式で用いられる帯電付与部材表面に対してトナーフィルミング現象を生じさせない優れた静電荷現像用乾式トナーを提供することにある。本発明の他の目的は、感光体やクリーニングブレードの寿命を低下させることのない静電荷現像用乾式トナーを提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、種々検討した結果、外部添加剤としてある特定の処理剤で被覆された無機化合物を用いることにより、好ましくは、無機化合物として特定の無機化合物の球形微粉末を選択使用することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明は、結着樹脂および着色剤を必須成分とする静電荷現像用乾式トナーにおいて、低分子量ポリエチレン、脂肪酸金属塩および常温で固体の炭素数20～60のアルコールよりなる群から選択された少なくとも1つの処理剤で表面処理された無機化合物が 50 外部添加されている静電荷現像用乾式トナーにある。本

発明は、また、低分子量ポリエチレン、脂肪酸金属塩および常温で固体の炭素数20～60のアルコールから選択される少なくとも1つの処理剤を溶剤に分散または溶解させ、得られた分散液または溶液を用いて無機化合物を表面処理し、次に表面処理された無機化合物をトナーに添加混合する静電荷現像用乾式トナーの製造方法にある。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においてトナーに外部添加される無機化合物としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}(\text{TiO}_2)_n$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 等を例示することができる。また、無機化合物の平均一次粒径

(以下、平均粒径という)は $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、その表面は疎水化処理が施されていてもよい。これらのうち、特にほぼ球形のシリカ微粒子(以下、単に球形シリカ微粒子という)が好ましい。この球形シリカ微粒子の中でも、嵩密度が $300\text{ g/l}$ 以上のものが好ましい。また、密度は $2.1\text{ mg/mm}^3$ 以上が好ましい。このシリカ微粒子は爆燃法により得ができる。爆燃法によるシリカ微粒子は、珪素と酸素を反応速度が毎秒数百m程度以下の急速な燃焼反応により生成される。一般に、このシリカ微粒子は表面が平滑な真球状を呈しており、粒径分布がシャープであることとあわせて、クリーニング性をより良好にできる。球形シリカ微粒子の平均粒径は、通常 $0.05\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ のものが用いられる。粒径が $3.0\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きいと、ブレードと感光体間のスペーサーとなってしまうため、クリーニングされるべきトナーがブレードと感光体間をすり抜けてしまい、クリーニング不良が発生する場合がある。

【0010】本発明における上記無機化合物は、処理剤として低分子量ポリエチレン、脂肪酸金属塩または常温で固体の炭素数20～60のアルコールのいずれかを用いて表面処理される。処理剤として用いる低分子量ポリエチレンは、低密度、中密度または高密度のいずれも使用可能であるが、比重0.9以上、分子量9000以下のものが好ましい。また、脂肪酸金属塩は、アルミニウムステアレート、カルシウムラウレート、カルシウムミリストート、カルシウムステアレート、ジンクラウレート、ジンクミリストート、ジンクステアレート、マグネシウムステアレート等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。さらに、常温で固体の炭素数20～60のアルコール(以下、固体アルコールという)は、1種類のアルコール単独でもよくあるいは炭素数が異なる固体アルコールの混合物であってもよい。上記固体アルコールの平均分子量は、約 $290\sim 860$ 、好ましくは $320\sim 750$ であり、直鎖状アルコー

ルが好ましい。ここで、炭素数が20より小さいもののみでは結晶性が低下し、滑剤の膜形成強度が弱いため、後述するように、定着時、定着像表面に薄膜を形成して摩擦を減少させるものの、強度的に弱く、耐こすり強度を向上させる効果が弱くなる。一方、炭素数が60よりも大きいもののみでは、フィルミング効果が弱く、膜を形成し難くなり、効果的な潤滑性が得られなくなる。即ち、これらの条件を満たすことにより、結晶性が高く、潤滑効果を効率良く得ることができる。

【0011】本発明において、上記低分子量ポリエチレン、脂肪酸金属塩または固体アルコールの処理量は、無機化合物に対して2%～50%の範囲が好ましい。無機化合物の上記処理剤による表面処理方法としては、低分子量ポリエチレン、脂肪酸金属塩および固体アルコールから選択される少なくとも1つを溶剤に分散または溶解させ、ニーダーにて無機化合物に、コーティング、スプレーードライ、流動床等により処理する方法を採用することができるが、これらに限定されるものではない。要は、上記処理剤が溶剤に分散または溶解した状態で処理すればよい。必要であれば、表面処理後さらに、粉碎、分級、篩分してもよい。このように表面処理された無機化合物の平均粒径は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものがさらに好ましい。 $5\text{ }\mu\text{m}$ より大きい粒径のものが存在する場合、その割合は全体の10%(p o p)以下であることが好ましい。表面処理された無機化合物は、トナーに外部添加されるが、その添加量は、トナーの全重量に対して $0.1\%\sim 10\%$ 程度であることが望ましい。

【0012】本発明の静電荷現像用乾式トナーは、結着樹脂と着色剤を主成分として構成される。使用される結着樹脂としては、ステレン、クロロステレン等のステレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等のα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類などの単独重合体または共重合体を例示することができる。特に、代表的な結着樹脂としては、ポリステレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ステレン-アクリル酸アルキル共重合体、ステレン-メタクリル酸アルキル共重合体の他に、ステレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-ブタジエン共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体をあげることができる。さらに、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹

5  
脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィン、ワックス類をあげることもできる。

【0013】着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガルを代表的なものとして例示することができる。また、着色剤として磁性粉を用いる場合には、着色剤の一部または全部を磁性粉に置き換えるべき。このような磁性粉としては、マグネタイト、フェライト、鉄粉、ニッケル等、公知のものを用いることができる。結着樹脂および着色剤は上記の例示したものに限定されるものではない。また、本発明におけるトナーは、必要に応じて、非結晶性シリカ微粒子を始めとする流動性向上剤、帶電制御剤、クリーニング助剤、ワックス等の添加剤を配合することができる。

【0014】本発明において、前記無機化合物はトナー粒子に添加、混合される。混合は、例えばV型ブレンダーやヘンシェルミキサー等によって行うことができる。表面処理されたシリカ微粒子のトナー粒子表面への付着状態は、単に物理的な付着であってもよいし、表面に緩く固着されていてもよい。また、トナー粒子の全表面を被覆していてもあるいは一部を被覆していてもよい。さらにまた、表面処理された無機化合物は、一部凝集体となって被覆されていてもよいが、単層粒子状態で被覆されているのが好ましい。上記のようにして得られるトナーは、その平均粒径が通常 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $3\sim20\text{ }\mu\text{m}$ のものが用いられ、磁性材料を内包した磁性トナーやカプセルトナーであってもよい。

【0015】表面処理された無機化合物が外部添加される本発明の電子写真トナーは、一成分現像剤または二成分現像剤として使用することができる。二成分現像剤として使用する場合のキャリアとしては、鉄粉、ガラスピース、フェライト粉、ニッケル粉またはそれらの表面に樹脂コーティングを施したもののが使用される。

【0016】本発明のトナーは、感光体あるいは静電記録体に形成される静電潜像を現像するのに用いられる。即ち、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、無定形シリコン等の無機光導電材料、フタロシアニン顔料、ビスマゾ顔料等の有機光導電材料からなる感光体に、電子写真的に静電潜像を形成し、あるいはポリエチレンテレフタレートのような誘電体を有する静電記録体に針状電極等により、静電潜像を形成させ、磁気ブラシ法、カスケード法、タッチダウン法等の現像方法によって、静電潜像に本発明のトナーを付着させ、トナー像を形成する。このトナー像は、紙等の転写材に転写した後、定着して複写物となり、感光体等の表面に残留するトナーはクリーニングされる。クリーニング法としては、ブレード圧着によるクリーニング法、その他ウェブファーブラシクリ

ーニング法、ロール法等を用いることができるが、特にブレード圧着による残留トナークリーニング方法において、本発明の乾式トナーは優れた効果を發揮する。

#### 【0017】

【作用】本発明の製造方法によれば、前記処理剤で表面処理された極めて小粒径の無機化合物を得ることが可能となり、その無機化合物をトナー粒子に外添すると、トナー粒子表面に均一に付着させることができる。また、本発明の製造方法により無機化合物に付着したポリエチレン、脂肪酸金属塩または固体アルコールは、滑剤効果を發揮し、感光体表面に潤滑性の膜が形成され、ブレードと感光体との摩擦力を低下させ、クリーニング性能を向上させる。本発明の補足効果としては、表面処理された無機化合物が、流動性向上剤として作用し、摩擦力低減効果を示す。したがって、硬い無機酸化物微粉や磁性トナーに用いられるマグネタイト等を使用した場合でも、有機感光体の磨耗を摩擦力低減効果により抑えることができる。さらに、処理剤として低分子量ポリエチレンまたは固体アルコールを用いた場合、定着時、定着像表面に薄膜を形成し、摩擦を減少させ、耐こすり強度を向上させる。即ち、両面コピーあるいは原稿送りの際、ローラーで定着像を傷つけることがないという利点がある。

【0018】本発明において、表面処理される無機化合物が球形シリカ微粒子である場合は、硬く変形し難い性質を有するため、高速、高荷重下でのクリーニング工程の際にも、シリカ微粒子そのものが感光体上にフィルミングすることがない。また、球形シリカ微粒子は、球形であるためコロの役割を示し、クリーニングブレードと感光体との摩擦力を低下させ、クリーニング性能を向上させる。特に爆燃法により製造されるシリカ微粒子は形状がほぼ真球で表面が滑らかであるため、感光体表面を傷つけることなく優れたクリーニング性能を発揮する。しかも、球形シリカ微粒子として、平均粒径が $0.05\sim3.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のものを用いると、十分にその優れたクリーニング性能を活かすことができる上、極めて小粒径であるため、トナーの粉体流動性を低下させることができない。さらに、その理由はよくわかつてないが、本発明により表面処理された球形シリカ微粒子はトナーに外部添加されても、添加される以前のトナーの帶電特性にはほとんど影響を及ぼさないため、正および負極性のいずれの現像剤にも使用することができ、キャリアを汚染した場合の現像剤劣化の度合も少ない。

#### 【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を掲げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、下記の例中の「部」は「重量部」を意味する。また、下記に示す外添剤の調製法は、本発明の表面処理された無機化合物および従来技術の処理剤の調製法を示すものである。

## 【0020】外添剤Aの調製

低分子量ポリエチレン(200P:三井石油化学社製;比重0.97、分子量5000)をキシレン溶剤中に分散させ、約90℃の湯浴にて溶解させた。次いで、低分子量ポリエチレンの無機化合物への処理量が20重量%になるように、平均粒径0.016μmの疎水性シリカをキシレン溶液に添加し、攪拌した。その後、エバボレーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解碎し、106μmメッシュの篩を用いて篩分した後、平均粒径約0.1μmの低分子量ポリエチレン処理シリカを得た。

## 【0021】外添剤Bの調製

低分子量ポリエチレン(セリダスト3620:ヘキスト社製;比重0.97、分子量9000)をキシレン溶剤中に分散させた。次いで、ニーダー中にて平均粒径0.016μmの疎水性シリカをキシレン分散液に浸しながら攪拌し、低分子量ポリエチレンの無機化合物への処理量が20重量%になるように、低分子量ポリエチレン分散液を加え、攪拌しながら加温した。その後、脱気し、乾燥した後、ジェットミルにて解碎を行い、平均粒径約0.05μmの低分子量ポリエチレン処理シリカを得た。

## 【0022】外添剤Cの調製

外添剤Aの調製と同様の手法により、無機化合物として平均粒径0.01μmのアルミナを用いて処理し、平均粒径約0.08μmの低分子量ポリエチレン処理アルミナを得た。

## 【0023】外添剤Dの調製

低分子量ポリエチレン(P.E-190:ヘキスト社製;比重0.96、分子量40000)をキシレン溶剤中に分散させ、約90℃の湯浴にて加温した。次いで、低分子量ポリエチレンの無機化合物への処理量が20重量%になるように、平均粒径0.016μmの疎水性シリカをキシレン分散液に添加し、攪拌した。その後、エバボレーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解碎し、106μmメッシュの篩を用いて篩分した後、平均粒径約0.8μmの低分子量ポリエチレン処理シリカを得た。

## 【0024】外添剤Eの調製

外添剤Aの調製と同様の手法により、無機化合物として平均粒径0.05μmのチタニアを用いて処理し、平均粒径約0.2μmの低分子量ポリエチレン処理チタニアを得た。

## 【0025】外添剤Fの調製

低分子量ポリエチレン(100P:三井石油化学社製;比重0.95、分子量1800)をキシレン溶剤中に分散させ、約90℃の湯浴にて溶解させた。次いで、低分子量ポリエチレンの無機化合物への処理量が30重量%になるように、平均粒径0.012μmの疎水性シリカをキシレン溶液に添加し、攪拌した。その後、エバボレ

ーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解碎し、106μmメッシュを用いて篩分した後、平均粒径約0.08μmの低分子量ポリエチレン処理シリカを得た。

## 【0026】外添剤Gの調製

低分子量ポリエチレン(200P:三井石油化学社製;比重0.97、分子量5000)を冷凍粉碎により粉碎し、分級して粗粒子をカットし、平均粒径約9μmのポリエチレン微粒子を得た。

## 10 【0027】外添剤Hの調製

ジンクステアレートをキシレン溶剤中に分散させ、約90℃の湯浴にて溶解させた。次いで、ジンクステアレートの無機化合物への処理量が20重量%になるように、平均粒径0.012μmの疎水性シリカをキシレン溶液に添加し、攪拌した。その後、エバボレーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解碎し、106μmメッシュの篩を用いて篩分した後、平均粒径約0.03μmのジンクステアレート処理シリカを得た。

## 20 【0028】外添剤Iの調製

カルシウムラウレートをテトラヒドロフラン溶剤中に分散させ、約65℃の湯浴にて溶解させた。次いで、カルシウムラウレートの無機化合物への処理量が30重量%になるように、平均粒径0.012μmの疎水性シリカをテトラヒドロフラン溶液に添加し、攪拌した。その後、エバボレーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解碎し、106μmメッシュの篩を用いて篩分した後、平均粒径約0.05μmのカルシウムラウレート処理シリカを得た。

## 30 【0029】外添剤Jの調製

マグネシウムステアレートをエチルベンゼン溶剤中に分散させ、約90℃の湯浴にて溶解させた。次いで、マグネシウムステアレートの無機化合物への処理量が20重量%になるように、平均粒径0.010μmのアルミナをエチルベンゼン溶液に添加し、攪拌した。その後、エバボレーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解碎し、106μmメッシュの篩を用いて篩分した後、平均粒径約0.03μmのマグネシウムステアレート処理アルミナを得た。

## 40 【0030】外添剤Kの調製

ジンクステアレート/イソプロパノールゾル(分散径約0.03μm)を調製し、ニーダー中にて平均粒径0.012μmの疎水性シリカをイソプロパノール溶剤に浸しながら攪拌した。次いで、ジンクステアレートの無機化合物への処理量が20重量%になるように、ジンクステアレート/イソプロパノールゾルを加え、攪拌しながら加温した。その後、脱気し、乾燥した後、ジェットミルにて解碎を行い、平均粒径約0.05μmのジンクス

テアレート処理シリカを得た。

## 【0031】外添剤Lの調製

ジンクステアレートを粉碎して、平均粒径約 $5.0\mu\text{m}$ のジンクステアレート微粒子を得た。

## 【0032】外添剤Mの調製

固体アルコール（分子量360、 $M_w/M_n=1.0$ 、炭素数約25）をトルエン溶剤中に分散させ、約70°Cの湯浴にて溶解させた。次いで、固体アルコールの無機化合物への処理量が20重量%になるように、平均粒径 $0.016\mu\text{m}$ の疎水性シリカをトルエン溶液に添加し、攪拌した。その後、エバポレーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解碎し、 $106\mu\text{m}$ メッシュの篩を用いて篩分した後、平均粒径約 $0.08\mu\text{m}$ のアルコール処理シリカを得た。

## 【0033】外添剤Nの調製

固体アルコール（分子量450、 $M_w/M_n=1.1$ 、炭素数約30）をトルエン溶剤中に分散させ、ニーダー中にて平均粒径 $0.016\mu\text{m}$ の疎水性シリカをトルエン分散液に浸しながら攪拌した。次いで、固体アルコールの無機化合物への処理量が20重量%になるように、トルエン分散液を固体アルコール分散液に添加し、攪拌しながら加温した。その後、脱気し、乾燥した後、ジェットミルにて解碎を行い、平均粒径約 $0.05\mu\text{m}$ のアルコール処理シリカを得た。

## 【0034】外添剤Oの調製

外添剤Mの調製と同様の手法により、分子量450、 $M_w/M_n=1.10$ 、炭素数約30の固体アルコールを用い、無機化合物として平均粒径 $0.01\mu\text{m}$ のアルミナを用いて処理し、平均粒径約 $0.05\mu\text{m}$ のアルコ

ル処理アルミナを得た。

## 【0035】外添剤Pの調製

外添剤Mの調製と同様の手法により、固体アルコール（分子量720、 $M_w/M_n=1.48$ 、炭素数約50）を用い、無機化合物として平均粒径 $0.016\mu\text{m}$ の疎水性シリカを処理し、平均粒径約 $0.10\mu\text{m}$ のアルコール処理シリカを得た。

## 【0036】外添剤Qの調製

外添剤Oの調製と同様の手法により、無機化合物として平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ のチタニアを用いて処理し、平均粒径約 $0.2\mu\text{m}$ のアルコール処理チタニアを得た。

## 【0037】外添剤Rの調製

固体アルコール（分子量450、 $M_w/M_n=1.1$ 、炭素数約30）をトルエン溶剤中に分散させ、約90°Cの湯浴にて溶解させた。次いで、スプレードライ法を用いて、平均粒径 $0.012\mu\text{m}$ の疎水性シリカを処理し、平均粒径約 $0.03\mu\text{m}$ のアルコール処理シリカを得た。

## 【0038】外添剤Sの調製

20 固体アルコール（分子量450、 $M_w/M_n=1.1$ 、炭素数約30）をジェットミルにより粉碎し、分級による粗粒カットにより、平均粒径 $8\mu\text{m}$ の固体アルコール粒子を得た。

【0039】外添剤を調製するために使用した処理剤の種類と使用量、無機化合物の種類と粒径および上記調製法で得られた外添剤の平均粒径と粒径 $5\mu\text{m}$ 以上のものの割合（%）を表1に示す。

## 【表1】

11

12

	処理剤(量)	無機化合物	平均粒径*1 D50 (μm)	≥5 μm*2 (POP)量(%)
外添剤A	低分子量ポリエチレン (20wt%)	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.10 μm	0.8
外添剤B	低分子量ポリエチレン (20wt%)	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.05 μm	0.2
外添剤C	低分子量ポリエチレン (20wt%)	アルミナ (0.010 μm)	0.08 μm	0.6
外添剤D	低分子量ポリエチレン (20wt%)	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.80 μm	3.2
外添剤E	低分子量ポリエチレン (20wt%)	チタニア (0.050 μm)	0.20 μm	1.0
外添剤F	低分子量ポリエチレン (30wt%)	疎水性シリカ (0.012 μm)	0.08 μm	0.5
外添剤G	低分子量ポリエチレン	-	0.00 μm	50.0
外添剤H	ジンクステアレート (20wt%)	疎水性シリカ (0.012 μm)	0.08 μm	0.2
外添剤I	カルシウムラウレート (30wt%)	疎水性シリカ (0.012 μm)	0.05 μm	1.0
外添剤J	マグネシウムステア レート(20wt%)	アルミナ (0.010 μm)	0.03 μm	0.6
外添剤K	ジンクステアレート (20wt%)	疎水性シリカ (0.012 μm)	0.05 μm	0.1
外添剤L	ジンクステアレート	-	5.00 μm	4.0
外添剤M	固形アルコール (20wt%) 分子量300	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.08 μm	0.6
外添剤N	固形アルコール (20wt%) 分子量450	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.05 μm	0.3
外添剤O	固形アルコール (20wt%) 分子量450	アルミナ (0.010 μm)	0.05 μm	0.4
外添剤P	固形アルコール (20wt%) 分子量720	疎水性シリカ (0.016 μm)	0.10 μm	1.0
外添剤Q	固形アルコール (20wt%) 分子量450	チタニア (0.050 μm)	0.20 μm	0.8
外添剤R	固形アルコール (20wt%) 分子量450	疎水性シリカ (0.012 μm)	0.03 μm	0.1
外添剤S	固形アルコール 分子量450	-	8.00 μm	70.0

\*1、\*2: 日立製作所製H-900のTEMを用い300000倍に拡大し、計算により求めた。

#### 【0040】実施例1

スチレン-ブチルアクリレート共重合体 (80/20)	100部
カーボンブラック (リーガル330: キャボット社製)	10部
低分子量ポリプロピレン (ビスコール660P: 三洋化成社製)	5部
帯電制御剤 (ポントロンP-51: オリエント化学社製)	2部

上記成分をバンパリーミキサーにより溶融混練し、冷却後、ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに、微粉碎物を分級機により分級して平均粒径10 μmのトナーを得た。

\*得た。このトナー100部、平均粒径0.04 μmのチタニア微粒子1部および前記外添剤A 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。

スチレン-ブチルメタクリレート共重合体 (80/20)	100部
マグネタイト (EPT-1000: 戸田工業社製)	200部
ポリフッ化ビニリデン (KYNAR: Penn Walt社製)	5部

上記成分を加圧ニーダーで溶融混練し、さらに、ターボミルおよび分級機を用いて粉碎分級を行い、平均粒径50 μmのキャリアを得た。上記トナーとキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

の疎水性シリカ0.5部および前記外添剤B 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0041】実施例2

実施例1と同様の手法により、平均粒径10 μmのトナーを得、このトナー100部、平均粒径0.012 μm

・実施例1と同様の手法により、平均粒径10 μmのトナーを得、このトナー100部および前記外添剤C 1.

0部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0043】実施例4

実施例1と同様の手法により、平均粒径10μmのトナ\*

スチレンーブチラクリレート共重合体(80/20)	100部
カーボンブラック(ブラックパールズ1300:キャボット社製)	10部
低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P:三洋化成社製)	5部
帶電制御剤(スピロンブラックTRH:保土谷化学社製)	2部

上記成分をバンバリー・ミキサーにより溶融混練し、冷却後、ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに、微粉碎物を分級機により分級して平均粒径10μmのトナーを得た。このトナー100部および前記外添剤E 1.0部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは85μmフェライトコアにポリメチルメタクリレートをコートして得た。上記トナーとこのキャリアを3:97の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0045】実施例6

実施例5と同様の手法により、平均粒径10μmのトナーを得、このトナー100部および前記外添剤F 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例5と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを3:97の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0046】実施例7

実施例5と同様の手法により、平均粒径10μmのトナーを得、このトナー100部、平均粒径0.012μmの疎水性シリカ0.5部および前記外添剤A 0.3部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例5と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを3:97の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0047】比較例1

実施例1と同様の手法により、平均粒径10μmのトナーを得、このトナー100部および疎水性シリカ0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0048】比較例2

実施例1と同様の手法により、平均粒径10μmのトナーを得、このトナー100部、疎水性シリカ0.5部および前記外添剤G 0.2部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0049】比較例3

\*一を得、このトナー100部および前記外添剤D 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0044】実施例5

実施例1と同様の手法により、平均粒径10μmのトナーを得、このトナー100部、疎水性シリカ0.5部および前記外添剤G 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0050】比較例4

実施例1と同様の手法により、平均粒径10μmのトナーを得、このトナー100部、疎水性シリカ0.5部および前記外添剤G 0.8部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0051】比較例5

実施例5と同様の手法により、平均粒径10μmのトナーを得、このトナー100部および平均粒径0.012μmの疎水性シリカ0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例5と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを3:97の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0052】実施例8

実施例1と同様の手法により、平均粒径10μmのトナーを得、このトナー100部、平均粒径0.04μmチタニア微粒子1部および前記外添剤H 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0053】実施例9

実施例1と同様の手法により、平均粒径10μmのトナーを得、このトナー100部、平均粒径0.012μmの疎水性シリカ0.5部および前記外添剤I 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0054】実施例10

実施例1と同様の手法により、平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得、このトナー100部および前記外添剤J 1.0部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0055】実施例1 1

実施例5と同様の手法により、平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得、このトナー100部および前記外添剤K 1.0部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは $85\mu m$ フェライトコアにポリメチルメタクリレートをコートして得た。上記トナーとこのキャリアを3:97の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0056】実施例1 2

実施例5と同様の手法により、平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得、このトナー100部、平均粒径 $0.012\mu m$ の疎水性シリカ0.5部および前記外添剤H 0.3部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1 1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを3:97の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0057】比較例6

実施例1と同様の手法により、平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得、このトナー100部、疎水性シリカ0.5部および前記外添剤L 0.2部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0058】比較例7

実施例1と同様の手法により、平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得、このトナー100部、疎水性シリカ0.5部および前記外添剤L 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0059】比較例8

実施例1と同様の手法により、平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得、このトナー100部、疎水性シリカ0.5部および前記外添剤L 0.8部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0060】実施例1 3

実施例1と同様の手法により、平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得、このトナー100部、平均粒径 $0.05\mu m$ チタニア微粒子1部および前記外添剤M 0.5部をヘン

シェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0061】実施例1 4

実施例1と同様の手法により、平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得、このトナー100部、平均粒径 $0.012\mu m$ の疎水性シリカ0.5部および前記外添剤N 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0062】実施例1 5

実施例1と同様の手法により、平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得、このトナー100部および前記外添剤O 1.0部をヘンシェルミキサーにて混合して、トナーを調製した。一方、キャリアは、実施例1と同様の手法により得た。前記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0063】実施例1 6

実施例1と同様の手法により、平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得、このトナー100部および前記外添剤P 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0064】実施例1 7

実施例5と同様の手法により、平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得た。このトナー100部および前記外添剤Q

30 1.0部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは $85\mu m$ フェライトコアにポリメチルメタクリレートをコートして得た。上記トナーとこのキャリアを3:97の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0065】実施例1 8

実施例5と同様の手法により、平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得、このトナー100部および前記外添剤R 0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例5と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを3:97の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0066】実施例1 9

実施例5と同様の手法により、平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得、このトナー100部、平均粒径 $0.012\mu m$ の疎水性シリカ0.5部および前記外添剤M 0.3部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例5と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを3:97の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 50 【0067】比較例9

実施例1と同様の手法により、平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得、このトナー100部、疎水性シリカ0.5部および前記外添剤S-0.2部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0068】比較例10

実施例1と同様の手法により、平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得、このトナー100部、疎水性シリカ0.5部および前記外添剤S-0.5部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

#### 【0069】比較例11

実施例1と同様の手法により、平均粒径 $10\mu m$ のトナーを得、このトナー100部、疎水性シリカ0.5部および前記外添剤S-0.8部をヘンシェルミキサーにて混合し、トナーを調製した。一方、キャリアは実施例1と同様の手法により得た。上記トナーとこのキャリアを5:95の重量比になるように混合して二成分現像剤とした。

【0070】上記各実施例1～19および比較例1～11で得られた現像剤について、特性評価試験を行った。その結果を表2～4に示す。なお、試験は、実施例1～4、8～10、13～16および比較例1～4、6～11についてはFX-5075（富士ゼロックス社製）を使用して、また、実施例5～7、11、12、17～19および比較例5についてはFX-5039（富士ゼロックス社製）を使用して行った。

【0071】また、試験方法および評価基準は、次の通りである。

##### 1) 帯電量

プローラフ測定機（東芝TB200）により測定した。

##### 2) クリーニング性能

5cm幅の黒帯について、未転写の状態で999枚モードを3回繰り返して、ブレードクリーニングを行った。

G1：問題なく感光体（以下感材という）表面のトナーをクリーニングすることができた。

G2：2500枚およびそれ以上になると、若干ブアクリーニングが発生した。

G3：1500枚～2499枚でブアクリーニングが発生した。

G4：500枚～1499枚でブアクリーニングが発生した。

G5：499枚以下でブアクリーニングが発生した。

#### 10 【0072】3) 画質欠陥

10万枚コピーを採取して、コピーの画質と感材表面の欠陥を観察した。

問題なし：10万枚コピー採取間および10万枚後に黒点、黒筋、かぶり等の画質欠陥、感材表面の傷が観察されなかった。

\*1：800枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感材傷による黒点が発生した。

\*2：比較例2、6および9は、それぞれ1800枚、1500枚および1600枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋が発生し、かつ800枚コピー程度より感材傷による黒点が発生した。

\*3：1000枚コピー程度よりフィルミングによる黒筋が発生した。

\*4：800枚コピー程度よりフィルミングによる黒筋が発生した。

\*5：500枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感材傷による黒点が発生した。

##### 4) 感材摩耗量

10万枚コピーを採取した後、感材摩耗量を測定した。

##### 5) コピー端部汚れ

コピーを原稿にして、自動原稿送りを用い10回連続送り、その端部汚れを観察した。

G1：汚れなし。

G2：若干（薄く）あり。

G3：あり。

#### 【0073】

##### 【表2】

	添加物種(1) (量)	添加物種(2) (量)	初期帶電 量	初期帶電 量	10万枚後の クリーニン グ性能	画面欠陥	感材摩耗 量	感材摩耗 (μm)	コピー端部 汚れ	機 評価
実施例	外系剤A (0.5部)	チタニア (1.0部)	(μC/g) 1.9	(μC/g) 1.8	G 2	問題なし	1.0	G 1		FX
実施例	外系剤B (0.5部)	親水性シリカ (0.5部)	1.3	1.0	G 1	問題なし	<1.0	G 1		
実施例	外系剤C (1.0部)	-	1.5	1.3	G 1	問題なし	1.0	G 1	5	
実施例	外系剤D (0.5部)	-	1.5	1.3	G 2	問題なし	7	G 2	0	
比較例	-	親水性シリカ (0.5部)	2.0	1.2	G 5	* 1	3.0	G 3	5	使用
比較例	外系剤G (0.2部)	親水性シリカ (0.5部)	2.0	8	G 4	* 2	2.0	G 3		
比較例	外系剤G (0.5部)	親水性シリカ (0.5部)	2.2	6	G 3	* 3	1.0	G 3		
比較例	外系剤G (0.8部)	親水性シリカ (0.5部)	2.3	6	G 2	* 4	1.0	G 3		
実施例	外系剤E (1.0部)	-	-2.3	-2.0	G 2	問題なし	3.0	G 1		FX
実施例	外系剤F (0.5部)	-	-2.3	-1.8	G 1	問題なし	1.0	G 1	5	
実施例	外系剤A (0.3部)	親水性シリカ (0.5部)	-2.0	-2.2	G 2	問題なし	2.0	G 1	3	
比較例	-	親水性シリカ (0.5部)	-1.3	-5	G 5	* 5	5.0	G 3	9	使用

【0074】

【表3】

		添加剤種(1) (量)	添加剤種(2) (量)	初期帶電量	10万枚後の 帶電量	クリーニング性能	画質欠陥	感材摩耗量	評価機
実施例	8	外添剤H (0.5部)	チタニア (1.0部)	( $\mu$ C/g) 18	( $\mu$ C/g) 17	G1	問題なし	( $\mu$ m) 1.0	FX 150 75 使用
	9	外添剤I (0.5部)	疎水性シリカ (0.5部)	13	9	G2	問題なし	1.0	
	10	外添剤J (1.0部)	—	15	12	G1	問題なし	<1.0	
比較例	6	外添剤L (0.2部)	疎水性シリカ (0.5部)	21	8	G4	*2	20	FX 150 75 使用
	7	外添剤L (0.5部)	疎水性シリカ (0.5部)	21	6	G3	*3	10	
	8	外添剤L (0.8部)	疎水性シリカ (0.5部)	22	4	G2	*4	5	
実施例	11	外添剤K (1.0部)	—	-25	-22	G1	問題なし	<1.0	FX 150 3使 9用
	12	外添剤H (0.3部)	疎水性シリカ (0.5部)	-20	-18	G1	問題なし	5	

【0075】

【表4】

		添加料種(1) (量)	添加料種(2) (量)	初期帶電 量	10万枚後の 帶電量	クリーニン グ性能	面質欠陥	感材摩耗 量	コピ一端部 汚れ	評価 機
		外添剤M (0.5部)	チタニア (1.0部)	( $\mu$ C/g) 1.8	( $\mu$ C/g) 1.8	G1	問題なし	1.0 ( $\mu$ m)	G2	FX
実	施	外添剤N (0.5部)	疏水性シリカ (0.5部)	1.4	1.2	G1	問題なし	<1.0	G1	—
例	比	外添剤O (1.0部)	—	1.5	1.5	G1	問題なし	<1.0	G1	5
較	例	外添剤P (0.5部)	—	1.5	1.3	G2	問題なし	<1.0	G1	0
		外添剤S (0.2部)	疏水性シリカ (0.5部)	2.2	1.8	G4	*2	1.0	G3	7
		外添剤S (0.5部)	疏水性シリカ (0.5部)	2.0	1.6	G3	*3	1.0	G3	5
		外添剤S (0.8部)	疏水性シリカ (0.5部)	2.0	1.8	G2	*4	8.0	G3	—
		外添剤Q (1.0部)	—	-20	-21	G1	問題なし	2.0	G1	5
		外添剤R (0.5部)	—	-19	-16	G1	問題なし	<1.0	G1	0
		外添剤M (0.3部)	疏水性シリカ (0.5部)	-18	-16	G2	問題なし	1.0	G2	3使用 9用

【0076】次に、無機化合物として球形シリカ微粒子を用いた本発明の外添剤の調製法およびこれらの外添剤を添加した静電荷現象用乾式トナーの製造法を以下に示す。なお、外添剤a～dおよびfの調製における球形シリカ微粒子の嵩密度は下記の方法により測定した。100mlのメスシリンダーを用いて、シリカ微粒子を徐々に加え100mlにした。その際、振動は与えなかつた。このメスシリンダーのシリカを入れる前後の重量差により嵩密度を測定した。

嵩密度(g/l) = シリカ量(g/100ml) × 10  
外添剤aの調製

低分子量ポリエチレン(200P:三井石油化学社製;

比重0.97、分子量5000)をキシレン溶剤中に分散させ、約90℃の湯浴にて溶解させた。次いで、低分子量ポリエチレンの球形シリカ微粒子への処理量が20重量%になるように、平均粒径0.7μmの球形シリカ微粒子(嵩密度約500g/l)をキシレン溶液に添加し、攪拌した。その後、エバボレーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解碎し、106μmメッシュの篩を用いて篩分した後、低分子量ポリエチレン処理球形シリカ微粒子を得た。

【0077】外添剤bの調製

50 外添剤aの調製と同様の手法により、平均粒径0.05

$\mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子（嵩密度約350g/1）を用い、低分子量ポリエチレンの処理量が球形シリカ微粒子に対して30重量%になるように処理した。

#### 【0078】外添剤cの調製

外添剤aの調製と同様の手法により、平均粒径3.0 $\mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子（嵩密度約520g/1）を用いて処理した。

#### 【0079】外添剤dの調製

低分子量ポリエチレン（セリダスト3620：ヘキスト社製；比重0.97、分子量9000）をキシレン溶剤中に分散させ、ニーダー中にて平均粒径0.7 $\mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子（嵩密度約500g/1）をキシレン分散液に浸しながら攪拌した。次いで、この分散液を低分子量ポリエチレンの球形シリカ微粒子への処理量が20重量%になるように、低分子量ポリエチレン分散液を加え、攪拌しながら加温した。その後、脱気し、乾燥した後、ジェットミルにて解碎を行い、低分子量ポリエチレン処理球形シリカ微粒子を得た。

#### 【0080】外添剤eの調製

外添剤aの調製と同様の手法により、処理剤として低分子量ポリエチレン（PE-190：ヘキスト社製；比重0.96、分子量40000）を用いて、低分子量ポリエチレン処理球形シリカ微粒子を得た。

#### 【0081】外添剤fの調製

外添剤bの調製と同様の手法により、平均粒径0.1 $\mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子（嵩密度約400g/1）と処理剤として低分子量ポリエチレン（100P：三井石油化學社製；比重0.95、分子量1800）を用いて、低分子量ポリエチレン処理球形シリカ微粒子を得た。

#### 【0082】外添剤gの調製

外添剤aの調製と同様の手法により、処理剤としてジンクステアレートを用いて、ジンクステアレート処理球形シリカ微粒子を得た。

#### 【0083】外添剤hの調製

処理剤としてカルシウムラウレートを約65℃の湯浴にて加温されたテトラヒドロフラン溶剤中で、外添剤fの調製と同様の手法により処理して、カルシウムラウレート処理球形シリカ微粒子を得た。

#### 【0084】外添剤iの調製

外添剤aの調製と同様の手法により、処理剤としてマグネシウムステアレートを、溶剤としてエチルベンゼンを用いて処理し、マグネシウムステアレート処理球形シリカ微粒子を得た。

スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体(80/20)	100部
カーボンブラック(R-330:キャボット社製)	10部
低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P:三洋化成社製)	5部
ニグロシン(ポントロンN-04:オリエント化学社製)	1部

上記成分をバンバリーミキサーにより溶融混練し、冷却後、ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに、分級機により分級して平均粒径1.1 $\mu\text{m}$ のトナーを得た。この

#### \* 【0085】外添剤jの調製

ジンクステアレート/イソプロパノールゾル（分散径約0.03 $\mu\text{m}$ ）を調製し、ニーダー中にて平均粒径0.7 $\mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子をイソプロパノール溶剤に浸しながら攪拌した。次いで、ジンクステアレートの球形シリカ微粒子への処理量が20重量%になるように、ジンクステアレート/イソプロパノールゾルを加え、攪拌しながら加温した。その後、脱気し、乾燥した後、ジェットミルにて解碎を行い、ジンクステアレート処理球形シリカ微粒子を得た。

#### 【0086】外添剤kの調製

固体アルコール（分子量300、Mw/Mn=1.05、炭素数約20）をトルエン溶剤中に分散させ、約70℃の湯浴にて溶解させた。次いで、固体アルコールの球形シリカ微粒子への処理量が20重量%になるように、平均粒径0.7 $\mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子をトルエン溶液に添加し、攪拌した。その後、エバボレーターを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次に、自動乳鉢を用いて本処理品を解碎し、106 $\mu\text{m}$ メッシュの篩を用いて篩分した後、アルコール処理球形シリカ微粒子を得た。

#### 【0087】外添剤lの調製

固体アルコール（分子量450、Mw/Mn=1.10、炭素数約30）をトルエン溶剤中に溶解させ、ニーダー中にて平均粒径0.7 $\mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子をトルエン溶液に浸しながら攪拌した。次いで、固体アルコールの球形シリカ微粒子への処理量が20重量%になるように、トルエン溶液を固体アルコール分散液に添加し、攪拌しながら加温した。その後、脱気し、乾燥した後、ジェットミルにて解碎を行い、アルコール処理球形シリカ微粒子を得た。

#### 【0088】外添剤mの調製

固体アルコール（分子量900、Mw/Mn=1.48、炭素数約63）をトルエン溶剤中に分散させ、約90℃の湯浴にて溶解させた。次いで、スプレードライ法を用いて、固体アルコールの球形シリカ微粒子への処理量が20重量%になるように、平均粒径0.7 $\mu\text{m}$ の球形シリカ微粒子を処理し、アルコール処理球形シリカ微粒子を得た。

#### 【0089】外添剤nの調製

平均粒径0.5 $\mu\text{m}$ の炭化ケイ素微粉末をチタンカッピング剤で表面処理して、硬質微粉末を得た。

#### \* 【0090】実施例20

トナー100部、平均粒径0.05 $\mu\text{m}$ のチタニア微粒子1部および外添剤a 0.5部をヘンシェルミキサーにて分散混合し、外添済みトナーを調製した。一方、平

均粒径 $80\mu\text{m}$ の銅一亜鉛フェライトコア90部にメチルフェニルシリコーン重合体10部をニーダーコーターを用いてコーティングしてキャリアを得た。上記トナー5部とキャリア100部を混合して現像剤を得た。

#### 【0091】実施例21～24

外添剤aを用いる代わりに外添剤b～eを用いた以外は、実施例20と同様の操作によりそれぞれの現像剤を得た。

#### 【0092】比較例12

外添剤aを用いなかった以外は、実施例20と同様の操作により現像剤を得た。

#### 【0093】比較例13

外添剤aを用いる代わりに前記外添剤Gを用いた以外は、実施例20と同様の操作により現像剤を得た。

#### 【0094】実施例25

ニグロシンの代わりにアゾクロム錯体（スピロンブラックTRH：保土谷化学社製）およびチタニア微粒子の代わりに平均粒径 $0.012\mu\text{m}$ の非結晶性疎水性シリカ微粒子（RX200：日本エロジル社製）を0.8部用いた以外は、実施例20と同様の操作により現像剤を得た。

#### 【0095】実施例26

外添剤aを用いる代わりに外添剤fを用いた以外は、実施例25と同様の操作により現像剤を得た。

#### 【0096】比較例14

外添剤aを用いなかった以外は、実施例25と同様の操作により現像剤を得た。

#### 【0097】実施例27～29

外添剤aを用いる代わりに外添剤g～iを用いた以外は、実施例20と同様の操作によりそれぞれの現像剤を得た。

#### 【0098】比較例15

外添剤aを用いる代わりに前記外添剤Lを用いた以外は、実施例20と同様の操作により現像剤を得た。

#### 【0099】実施例30および31

外添剤aを用いる代わりに外添剤gおよびjを用いた以外は、実施例25と同様の操作により現像剤を得た。

#### 【0100】実施例32～34

外添剤aを用いる代わりに外添剤k～mを用いた以外は、実施例20と同様の操作によりそれぞれの現像剤を得た。

#### 【0101】比較例16および17

外添剤aを用いる代わりに前記外添剤Sおよび外添剤nを用いた以外は、実施例20と同様の操作により現像剤を得た。

#### 【0102】実施例35および36

外添剤aを用いる代わりに外添剤kおよびmを用いた以外は、実施例25と同様の操作により現像剤を得た。

【0103】上記各実施例20～36および比較例12～17で得られた現像剤について、特性評価試験を行った。その結果を表5～7に示す。なお、試験は、実施例20～24、27～29、32～34および比較例12、13、15～17についてはVivace40改機（富士ゼロックス社製）を使用して、また、実施例25、26、30、31、35、36および比較例14についてはFX-5039（富士ゼロックス社製）を使用して行った。

【0104】また、試験方法および評価基準は、次の通りである。

#### 1) 帯電量

プローフ測定機（東芝TB200）により測定した。

#### 2) クリーニング性能

5cm幅の黒帯について、未転写の状態で999枚モードを3回繰り返して、ブレードクリーニングを行った。G1：問題なく感材表面のトナーをクリーニングすることができた。

G2：2500枚およびそれ以上になると、若干ブアクリーニングが発生した。

G3：1500枚～2499枚でブアクリーニングが発生した。

G4：500枚～1499枚でブアクリーニングが発生した。なお、比較例17ではクリーニングブレードの摩耗が著しかった。

G5：499枚以下でブアクリーニングが発生した。

#### 【0105】3) 画質欠陥

10万枚コピーを採取して、コピーの画質と感材表面の欠陥を観察した。

30 問題なし：10万枚コピー採取間および10万枚後に黒点、黒筋、かぶり等の画質欠陥、感材表面の傷が観察されなかった。

\*1：800枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感材傷による黒点が発生した。

\*2：1000枚コピー程度よりフィルミングによる黒筋が発生した。

\*3：500枚コピー程度よりクリーニング不良に起因する黒筋、感材傷による黒点が発生した。

#### 4) 感材摩耗量

10万枚コピーを採取した後、感材摩耗量を測定した。

#### 5) コピー端部汚れ

コピーを原稿にして、自動原稿送りを用い10回連続送り、その端部汚れを観察した。

G1：汚れなし。

G2：若干（薄く）あり。

G3：あり。

#### 【0106】

【表5】

	添加剤(1) 外添剤 (処理前粒径)(部)	添加剤(2) 乾燥剤エカル (量)	初期 帶電量 (pC)	10万枚後 の帶電量 (pC/B)	クリー ニング 性能	画質欠陥	感材 摩耗量 (μm)	コピー 端部汚れ	評価 機
実施例 20	外添剤a (0.7μm) (0.5部)	200P (20wt%)	チタニア (1.0部)	21	18	G1	問題なし	<1.0	G1
実施例 21	外添剤b (0.05μm) (0.5部)	200P (30wt%)	チタニア (1.0部)	21	17	G2	問題なし	<1.0	G1
実施例 22	外添剤c (3.0μm) (0.5部)	200P (20wt%)	チタニア (1.0部)	23	18	G2	問題なし	6.0	G2
実施例 23	外添剤d (0.7μm) (0.5部)	3620 (20wt%)	チタニア (1.0部)	20	18	G1	問題なし	<1.0	G1
実施例 24	外添剤e (0.7μm) (0.5部)	PE190 (20wt%)	チタニア (1.0部)	20	16	G1	問題なし	1.0	G1
比較例 12	—	—	チタニア (1.0部)	21	20	G5	*1	40	G3
比較例 13	外添剤G (9μm) (0.5部)	200P粉	チタニア (1.0部)	23	18	G3	*2	10	G3
実施例 25	外添剤a (0.7μm) (0.5部)	200P (20wt%)	疏水性シリカ (0.8部)	-17	-15	G1	問題なし	<1.0	G1
実施例 26	外添剤f (0.1μm) (0.5部)	100P (30wt%)	疏水性シリカ (0.8部)	-16	-14	G1	問題なし	<1.0	G1
比較例 14	—	—	疏水性シリカ (0.8部)	-19	-13	G5	*3	50	G3

【0107】

【表6】

32

【0108】  
【表7】

	添加剤(1)		添加剤(2) (部)	初期 常電量 ( $\mu C/g$ )	10万枚後 の常電量 ( $\mu C/g$ )	クリーニング 性能	画質欠陥	感材 摩耗量 ( $\mu m$ )	コピ一 解像度 端部汚れ
	外添剤 (処理前粒径) (部)	脂肪酸金剛塩 (量)							
実施例27	外添剤g (0.7mm) (0.5部)	シリカゲル-1 (20wt%)	チタニア (1.0部)	20	17	G1	問題なし	<1.0	G1 i
実施例28	外添剤h (0.1mm) (0.5部)	カルシウムカルボート (30wt%)	チタニア (1.0部)	19	15	G2	問題なし	2.0	G1 a
実施例29	外添剤i (0.7mm) (0.5部)	アガリカルバレート (20wt%)	チタニア (1.0部)	17	15	G1	問題なし	1.0	G1 c
比較例15	外添剤l (5.0mm) (0.5部)	ジンクスチート粉 アレート粉 (1.0部)	チタニア (1.0部)	2.5	13	G3	*2	10	G3 o
実施例30	外添剤g (0.7mm) (0.5部)	シリカゲル-1 (20wt%)	陳水性シリカ (0.8wt%)	-19	-15	G1	問題なし	1.0	G1 x
実施例31	外添剤j (0.7mm) (0.5部)	シリカゲル-1 (20wt%)	陳水性シリカ (0.8wt%)	-18	-15	G1	問題なし	<1.0	G1 -5039

10

20

30

添 加 耐 外添剂 (処理前粒径) (部)	処理剤種 (量)	添加剤(2) (部)	初期[10万枚後クリー ン]の帶電量 ( $\mu C/g$ )		感材 耗 端部汚れ (%)	評 価
			性能	画質欠陥		
実 施 例 32	外添剤K ( $0.7 \mu m$ )(0.5部)	固形アルコール (分子量300)(20wt%)	チタニア (1.0部)	2.1 2.0	G1 問題なし	2.0 G1 V i
実 施 例 33	外添剤I ( $0.7 \mu m$ )(0.5部)	固形アルコール (分子量450)(20wt%)	チタニア (1.0部)	2.0 1.8	G1 問題なし	<1.0 G1 V a
実 施 例 34	外添剤m ( $0.7 \mu m$ )(0.5部)	固形アルコール (分子量900)(20wt%)	チタニア (1.0部)	2.0 2.0	G2 問題なし	5.0 G2 c
比較 例 16	外添剤S ( $0.7 \mu m$ )(0.5部)	固形アルコール粉 (分子量450)	チタニア (1.0部)	2.1 1.7	G3 *2	10 G3 e
比較 例 17	外添剤n ( $0.5 \mu m$ )(0.5部)	チタンカッティング粉 (1.0部)	チタニア (1.0部)	1.8 1.4	G4 *3	60 G3 o
実 施 例 35	外添剤K ( $0.7 \mu m$ )(0.5部)	固形アルコール (分子量300)(20wt%)	純水性シリカ (0.8倍)	-2.0 -1.9	G1 問題なし	1.0 G1 X
実 施 例 36	外添剤m ( $0.7 \mu m$ )(0.5部)	固形アルコール (分子量900)(20wt%)	純水性シリカ (0.8倍)	-1.9 -1.7	G2 問題なし	7.0 G2 - 5039

## 【0109】

【発明の効果】本発明の静電荷現像用乾式トナーは、流动性およびクリーニング性が良好で、環境安定性および耐久性に優れ、また、感光体表面、二成分現像方式で用

いられるキャリア表面、あるいは一成分現像方式で用いられる帶電付与部材表面に対してトナーフィルミング現象が起こらないので、形成されたコピー画像には、白抜け、像ぼけ等の画像欠陥が発生することがない。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 青木 孝義

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社竹松事業所内